

OLEFIN OLIGOMERATION CATALYST AND METHOD FOR OLIGOMERIZING OLEFIN BY USING THE SAME

Publication number: JP9176229

Publication date: 1997-07-08

Inventor: AOYAMA TAKAMITSU; MIMURA HIDEYUKI;
YAMAMOTO TOSHIHIDE; OGURI MOTOHIRO; KOIE
YASUYUKI

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- **international:** C08F4/69; C08F4/60; C08F10/00; C08F4/00;
C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/69; C08F10/00

- **European:**

Application number: JP19960081613 19960403

Priority number(s): JP19960081613 19960403; JP19950236711 19950914;
JP19950277560 19951025

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP9176229**

PROBLEM TO BE SOLVED: To oligomerize an olefin in high activity by using an olefin oligomerization catalyst comprising a chromium compound, an alkylmetal compound and an imide compound.

SOLUTION: The chromium compound is represented by the formula: CrAm Bn (wherein (m) is 1-6; (n) is 0-4; A is a 1-20C alkyl, an aryl, an arene, an alkoxy, a carboxylate or the like; and Bs are each a N-, P-, As-, Sb-, O- or S-containing compound) and is used in an amount of 0.001-100mmol per 1 of the solvent. The alkylmetal compound is represented by the formula: Rp MXq (wherein 0<p<=3; 0<=q<3; p+q=1-3; M is Li, Mg, Zn, B or Al; R is a 1-10C alkyl; and X is H, an alkoxy, an aryl or a halogen) and is used in an amount of 0.1-10,000 equivalents per mol of the chromium compound. The imide compound is represented by formula I (whereon R<1> and R<2> are each H, a 1-10C alkyl, a halogen or an aryl, provided that they may be combined with each other through a C-C bond to form a cyclic substituent) and is used in an amount of 0.1-1,000 equivalents per mol of the chromium compound.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-176229

(43)公開日 平成9年(1997)7月8日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 F 4/69
10/00

識別記号 MFG

序内整理番号 F I
C 0 8 F 4/69
10/00

技術表示箇所
MFG

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 14 頁)

(21)出願番号 特願平8-81613
(22)出願日 平成8年(1996)4月3日
(31)優先権主張番号 特願平7-236711
(32)優先日 平7(1995)9月14日
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(31)優先権主張番号 特願平7-277560
(32)優先日 平7(1995)10月25日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000003300
東ソー株式会社
山口県新南陽市開成町4560番地
(72)発明者 青山 隆充
三重県四日市市羽津乙129
(72)発明者 三村 英之
三重県四日市市羽津乙129
(72)発明者 山本 敏秀
三重県四日市市別名3-5-1
(72)発明者 小栗 元宏
三重県四日市市別名6-7-8
(72)発明者 鯉江 泰之
三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54)【発明の名称】 オレフィン低重合触媒及びそれを用いたオレフィンの低重合方法

(57)【要約】

【課題】 オレフィンの低重合反応、特にエチレンからLLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ取り扱いに容易な工業的に有利な触媒系を提供する。

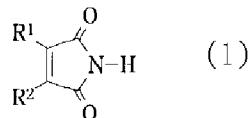
【解決手段】 クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるオレフィン低重合触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるオレフィン低重合触媒。

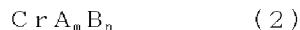
【請求項2】イミド化合物が下記一般式(1)

【化1】



(式中、R¹、R²はそれぞれ水素、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、又はR¹、R²が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項3】クロム化合物が下記一般式(2)



(式中、mは1～6の整数であり、nは0～4の整数である。またAは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アレン、アルコキシ基、カルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項4】アルキル金属化合物が下記一般式(3)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項5】請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のオレフィン低重合触媒に、更にハロゲン化合物が含まれることを特徴とするオレフィン低重合触媒。

【請求項6】ハロゲン化合物が下記一般式(4)



(式中、iは0～4の整数であり、jは0～1の整数であり、またkは1～4の整数である。R'は水素又は炭素数1～20の炭化水素を表し、M'は周期律表第IA、IIIA、VIIA、IIB、IIB、IVB若しくはVB族の元素を表し、X'はハロゲン原子より選ば

れた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項5に記載されたオレフィン低重合触媒。

【請求項7】請求項1乃至請求項6のいずれかに記載のオレフィン低重合触媒に、更にルイス酸が含まれることを特徴とするオレフィン低重合触媒。

【請求項8】ルイス酸が下記一般式(5)



(式中、1は2～4の整数であり、Mは周期律表第IIB、IIIB又はIVB族の元素を表し、Arはアリール基より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項7に記載のオレフィン低重合触媒。

【請求項9】請求項1乃至請求項8に記載されたオレフィン低重合触媒の存在下で、オレフィンを低重合することを特徴とするオレフィンの低重合方法。

【請求項10】オレフィンがエチレンであり、主生成物が1-ヘキセンであることを特徴とする請求項9に記載のオレフィンの低重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるオレフィン低重合触媒、及びこれを用いたオレフィンの低重合方法に関する。さらに詳しくは、特にエチレンから線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく、かつ高選択性で製造するエチレンの低重合触媒、及びこれを用いたエチレンの低重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン等のオレフィンを低重合して1-ヘキセンを製造する反応において、クロム触媒を用いることは公知である。例えば、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報には、クロム化合物とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドからなる触媒系が開示されている。また、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル及びハライドからなる触媒系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、米国特許第3347840号明細書及び特開昭62-265237号公報に記載の方法では、一定の物性を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドを再現性よく合成することが難しかったり、保存安定性に乏しい等、触媒の再現性の点で問題があった。また低重合反応終了時に廃クロム触媒の処理を必要とするが、主触媒金属であるクロムは構造によっては極めて毒性が強い化合物を作る。それ故、安全性の面から、クロム金属の使用量をできるだけ少なくする必要があるが、前記記載の方法では

触媒活性が十分でなく、クロム金属を大量に用いなければならぬという問題もあった。

【0004】また、特開平6-239920号公報に記載の方法は、触媒活性を著しく改善しており、クロム金属の使用量を抑制する点では優れている。しかしながら、触媒の一成分であるピロールは、着色して劣化しやすい等、保存安定性に乏しく不安定な化合物であるため、取り扱いが難しく、工業的な触媒としてはまだ十分なものではなかった。

【0005】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はオレフィンの低重合反応、特にエチレンからLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく製造し、かつ取り扱いに容易な工業的に有利な触媒系を提供すること、及び上記オレフィン低重合触媒を用いて行うオレフィンの低重合方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、クロム化合物、アルキル金属化合物及び安定性の高い取り扱いの容易なイミド化合物からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと非常に高い活性で低重合反応が進行することを見い出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなるオレフィン低重合触媒、及びこの触媒の存在下にオレフィンを低重合する方法に関する。

【0008】

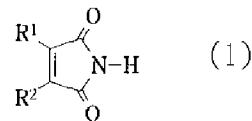
【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく説明する。

【0009】本発明において使用されるイミド化合物は、イミド構造を有する化合物であればいかなる化合物でもよく、例えば、マレイミド、1-クロロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-ブロモエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-フルオロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1-トリフルオロメチルエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、1, 2-ジクロロエテン-1, 2-ジカルボキシイミド、シトラコンイミド、2-ブテン-2, 3-ジカルボキシイミド、1-シクロペンテン-1, 2-ジカルボキシイミド、スクシンイミド、 α , α -ジメチル- β -メチルスクシンイミド、 α -メチル- α -プロピルスクシンイミド、グルタルイミド、3, 3-ジメチルグルタルイミド、ペメグリド、フタルイミド、3, 4, 5, 6-テトラクロロフタルイミド、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシイミド、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフタルイミド、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド、1, 8-ナフタルイミド、2, 3-ナフタレンジカルボキシイミド、シクロヘキシミド、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイ

ミド、N-ヨードスクシンイミド、N-(メトキシカルボニル)マレイミド、N-(ヒドロキシ)マレイミド、N-(カルバモイル)マレイミド等が挙げられる。これらのうち活性の面から、下記一般式(1)

【0010】

【化2】



【0011】(式中、R¹, R²はそれぞれ水素、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子、アリール基、又はR¹, R²が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示されるイミド化合物が好ましく用いられる。より好ましくはマレイミドが用いられる。また、前記イミド化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0012】イミド化合物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1~1, 000当量であり、好ましくは0.5~500当量、より好ましくは1~300当量である。イミド化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られず、多量のポリマーを副生する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して1, 000当量を越える場合には触媒活性が低下する傾向にあり経済的に好ましくない。

【0013】本発明で使用されるクロム化合物としては、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(2)



(式中、mは1~6の整数であり、nは0~4の整数である。またAは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アレーン、アルコキシ基、カルボキシレート基、 β -ジケトナート基、 β -ケトエステル基及びアミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基、カルボニル並びに酸素からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Bは窒素含有化合物、リン含有化合物、ヒ素含有化合物、アンチモン含有化合物、酸素含有化合物及び硫黄含有化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして用いられる。

【0014】上記一般式(2)において、炭素数1~20のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニ

ル基又はトルイル基等が挙げられる。炭素数6～20のアーレンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン又はヘキサメチルベンゼン等が挙げられる。炭素数1～20のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブロキシ基、ヘキシリオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。炭素数1～20のカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、イソオクタネート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、オレエート基、ベンゾエート基、又はナフテネート基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート基、1,3-ブタンジオナート基、2-メチル-1,3-ブタンジオナート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。炭素数1～20のβ-ケトエステル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセテート基等が挙げられる。アミド基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルアミド基又はジシクロヘキシリアルアミド基が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0015】上記一般式(2)において、窒素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、アミン、ビリジン、アミド、又はニトリル等が挙げられる。リン化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ホスフィン、ホスファイト、又はホスフィンオキシド等が挙げられる。酸素含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、水、無水カルボン酸、エステル、エーテル、アルコール又はケトン等であり、硫黄含有化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、二硫化炭素、スルファン、チオフェン、又はスルフィド等が挙げられる。

【0016】上記一般式(2)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、クロム(I I)ジメチル、クロム(I I I)トリメチル、クロム(I V)テトラメチル、クロム(I I I)トリス(カーアリル)、二クロム(I I)テトラキス(カーアリル)、クロム(I V)テトラキス(ネオペンチル)、クロム(I V)テトラキス(トリメチルシリルメチル)、クロム(I I)ビス(シクロペントジエニル)、クロム(I I)ビス(ペンタメチルシクロペントジエニル)、クロム(I I I)トリス(π-アリル)、クロム(I V)テトラキス(π-アリル)、クロム(I I)ジ

フェニル、クロム(0)ビス(ベンゼン)、クロム(I I)ジフェニル(ベンゼン)、クロム(0)ビス(エチルベンゼン)、クロム(0)ビス(ヘキサメチルベンゼン)、クロム(I)シクロペントジエニル(ベンゼン)、クロム(I V)テトラメトキシド、クロム(I V)テトラエトキシド、クロム(I V)テトラプロポキシド、クロム(I V I)テトラブトキシド、クロム(I V)テトラヘキシリオキシド、クロム(I V)テトラステアリルオキシド、クロム(I V)テトラフェノキシド、クロム(I I)ビス(アセテート)、クロム(I I I)トリス(アセテート)、クロム(I I)ビス(プロピオネート)、クロム(I I I)トリス(プロピオネート)、クロム(I I I)トリス(ブチレート)、クロム(I I)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(I I I)トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(I I)ビス(イソオクタネート)、クロム(I I I)トリス(イソオクタネート)、クロム(I I I)トリス(オキシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(I I I)トリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(I I I)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(I I I)トリス(ラウレート)、クロム(I I)ビス(ラウレート)、クロム(I I I)トリス(ステアレート)、クロム(I I)ビス(ステアレート)、クロム(I I I)トリス(オレエート)、クロム(I I)ビス(オレエート)、クロム(I I I)トリス(ベンゾエート)、クロム(I I)ビス(ナフテネート)、クロム(I I I)トリス(ナフテネート)、クロム(I I)オキザレート、クロム(I I)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(アセチルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(ヘキサフルオロアセチルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)、クロム(I I I)トリス(1,3-ブタンジオナート)、クロム(I I I)トリス(2-メチル-1,3-ブタンジオナート)、クロム(I I I)トリス(ベンゾイルアセトナート)、クロム(I I I)トリス(アセチルアセテート)、クロム(I I I)トリス(ジメチルアミド)、クロム(I I I)トリス(ジシクロヘキシリアルアミド)、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、塩化クロミル、過塩素酸クロム、二塩化ヒドロキシクロム、硝酸クロム、硫酸クロム等が挙げられる。

【0017】さらに、トリクロロトリアニリンクロム(I I I)、ジクロロビス(ビリジン)クロム(I I)、ジクロロビス(4-エチルビリジン)クロム(I I)、トリクロロトリピリジンクロム(I I I)、トリクロロトリス(4-イソプロピルビリジン)クロム(I I)

I I) 、トリクロロトリス(4-エチルビリジン)クロム(I I I) 、トリクロロトリス(4-フェニルビリジン)クロム(I I I) 、トリクロロ(1, 4, 7-トリメチル-1, 4, 7-トリアザシクロノナン)クロム(I I I) 、ジクロロジニトロシリビス(4-エチルビリジン)クロム(I I) 、ジクロロジニトロシリビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(I I) 、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(I I) 、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィン)クロム(I I I) 、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-エチルホスフィン]クロム(I I I) 、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-n-ブロビルホスフィン]クロム(I I I) 、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-シクロヘキシルホスフィン]クロム(I I I) 、トリクロロ[1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン]クロム(I I I) 、トリクロロ[トリス(2-ジエチルホスフィノエチル)ホスフィン]クロム(I I I) 、トリクロロビス(トリブチルホスフィン)クロム(I I I) ダイマー、トリクロロトリス(ブチルアセテート)クロム(I I I) 、トリクロロトリス(エチルアセテート)クロム(I I I) 、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム(I I I) 、トリクロロトリス(ジオキサン)クロム(I I I) 、トリクロロトリス(iso-ブロパノール)クロム(I I I) 、トリクロロトリス(2-エチルヘキサノール)クロム(I I I) 、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム(I I I) 、クロム(I I I) トリス(アセテート)無水酢酸付加物、ヒドリドトリカルボニル(カーシクロペンタジエニル)クロム(I I I) 等が挙げられる。

【0018】これらのうち取り扱いやすさ及び安定性の面から、カルボキシレート基を有するクロムカルボキシレート化合物及び β -ジケトナート基を有するクロム β -ジケトナート化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、クロム(I I I) トリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(I I I) トリス(ナフテネート)、クロム(I I I) トリス(アセチルアセトナート)、クロム(I I I) トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)、クロム(I I I) トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0019】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(3)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であつて、しかもp+qは1~3である。Mはリチウム、マグ

ネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1~10のアルキル基より選ばれた少なくとも1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0020】上記一般式(3)において、炭素数1~10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、又はオクチル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素、又はヨウ素が挙げられる。

【0021】なお、上記一般式(3)において、MがA1で、pとqがそれぞれ1, 5のとき、A1R_{1,5}X_{1,5}となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的にA1₂R₃X₃のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0022】上記一般式(3)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルブロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さ及び活性の面からアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウムやトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0023】アルキル金属化合物の使用量は、通常クロ

ム化合物1モルに対して0.1~10,000当量であり、好ましくは3~3,000当量、より好ましくは1~2,000当量である。

【0024】本発明のオレフィンの低重合触媒は、前記のクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物を原料として、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、低重合反応原料であるオレフィンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に低重合反応を開始する方法、またはクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、オレフィンと接触させて低重合反応を行う方法が採られる。具体的には、前者の場合は、(1)クロム化合物、アルキル金属化合物、イミド化合物及びオレフィンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物、イミド化合物及びオレフィンを導入する、(3)クロム化合物、イミド化合物を含む溶液にアルキル金属化合物及びオレフィンを導入する、(4)アルキル金属化合物及びイミド化合物を含む溶液にクロム化合物及びオレフィンを導入する、(5)クロム化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、イミド化合物及びオレフィンを導入する、といった方法により触媒を調製することができる。又、後者の場合は、(1)クロム化合物及びイミド化合物を含む溶液にアルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化合物及びイミド化合物を含む溶液にクロム化合物を導入する、(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物及びイミド化合物を導入する、(4)クロム化合物を含む溶液にイミド化合物とアルキル金属化合物を導入する、という方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限はされない。

【0025】この触媒系を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。またここで用いられる溶媒としては、例え、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応原料のオレフィンそのもの、あるいは反応生成物、例え、ブテン、1-ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン等のオレフィン類を溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0026】ここで、触媒調整時の触媒濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0027】また、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物を接触させる際の温度は通常-100~250°C、好ましくは0~200°Cである。触媒系の調製時間は特に制限されず、通常0分~24時間、好ましくは0分~2時間である。なお、触媒調製のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、触媒調製原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0028】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる触媒系に、更にハロゲン化物を添加し、オレフィンの低重合触媒として供される。ハロゲン化物の共存により触媒活性の向上やポリマーの副生を抑制する等の効果が認められる。

【0029】本発明において使用されるハロゲン化物は、特に限定するものではないが、例え、下記一般式(4)



(式中、iは0~4の整数であり、jは0~1の整数であり、またkは1~4の整数である。R'は水素又は炭素数1~20の炭化水素を表し、M'は周期律表第IA、IIIA、VIIA、IIB、IIB、IVB若しくはVB族の元素を表し、X'はハロゲン原子より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0030】一般式(4)のハロゲン化物としては、例え、塩素、臭素、ヨウ素、ブチルクロリド、アミルクロリド、ヘキシルクロリド、ヘプチルクロリド、オクチルクロリド、ノニルクロリド、デシルクロリド、ラウリルクロリド、メチルブロミド、プロピルブロミド、ブチルブロミド、アミルブロミド、ヘキシルブロミド、エチルヘキシルブロミド、ノニルブロミド、セチルブロミド、ジブロモメタン、ジクロロエタン、ジブロモエタン、ジクロロブテン、シクロヘキシルブロミド、クロロホルム、四塩化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモベンゼン、ジブロモベンゼン、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化ケイ素、四塩化ゲルマニウム、四臭化ゲルマニウム、塩化第一鋅、塩化第二鋅、ヨウ化鋅、三塩化リン、五塩化リン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三臭化アンチモン、三ふっ化アンチモン、五ふっ化アンチモン、ジメチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミド、ジメチルアルミニウムアイオダイド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイ

ド、エチアルミニウムジクロリド、エチアルミニウムジブロミド、エチアルミニウムジアイオダイド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジヘキシルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシリアルミニウムクロリド、ジオクチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、トリメチルシリルクロリド、トリメチルシリルブロミド、ジメチルシリルジクロリド、メチルシリルトリクロリド、フェニルシリルトリクロリド、ジフェニルシリルジクロリド、メチルジクロロシラン、トリブチルチクロリド、ジブチルチンジクロリド、ブチルチントリクロリド、トリフェニルチクロリド、ジフェニルチンジクロリド、フェニルチントリクロリドが挙げられる。これらのうち取扱い易さや経済性の面から塩素化物が好ましく用いられ、より好ましくはジエチアルミニウムクロリド、エチアルミニウムジクロリド、塩化第二錫、四塩化ゲルマニウム、五塩化アンチモンが用いられる。これらのハロゲン化物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0031】ハロゲン化物の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる触媒の調製時に添加してもよいし、またオレフィン低重合反応系に直接添加してもよい。またこのハロゲン化物の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1~2,000当量であり、好ましくは0.5~1,500当量、より好ましくは1~1,000当量である。ルイス酸の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られない。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して2,000当量を越える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0032】本発明によれば、上記の如く調製されたクロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる触媒系に、更にルイス酸を添加し、オレフィンの低重合反応用触媒として供される。ルイス酸の共存により触媒活性の向上の効果が認められる。

【0033】本発明において使用されるルイス酸は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(5)M(Ar)₁ (5)

(式中、1は2~4の整数であり、Mは周期律表第IIB、IIB又はIVB族の元素を表し、Arはアリル基より選ばれた一種以上を表す)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0034】一般式(5)のルイス酸としては、例えば、トリス(2-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3-フルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,6-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,5-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(2,4,6-トリフルオロフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、ビス(ペンタフルオロフェニル)亜鉛、トリス(ペンタフル

オロフェニル)アルミニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ゲルマニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)スズ、トリス(4-トリフルオロメチルフェニル)ボロン等が挙げられる。これらのうち入手の容易さおよび活性の面からトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロンが好ましく用いられる。これらのルイス酸は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。また、上記のハロゲン化物と混合して用いることも可能である。

【0035】ルイス酸の添加時期は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイミド化合物からなる触媒の調製時に添加してもよいし、また低重合反応系に直接添加してもよい。またこのルイス酸の使用量は、通常クロム化合物1モルに対して0.1~2,000当量であり、好ましくは0.5~1,500当量、より好ましくは1~1,000当量である。ルイス酸の使用量がクロム化合物1モルに対して0.1当量未満の場合は低重合反応活性が十分得られない。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して2,000当量を越える場合には触媒活性が増加せず経済的に好ましくない。

【0036】このようにして調製された触媒系を用いてオレフィンの低重合反応を行なう。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、低重合反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.01マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0037】本発明において用いられるオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等のα-オレフィン類、2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等の内部オレフィン類、イソブチレン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン等の分岐オレフィン類、および1,3-ブタジエン、イソブレン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン等のジオレフィン類が挙げられる。本発明の触媒は、これらのうちエチレンの低重合、特に三量化反応に好適であり、高活性かつ高選択性に1-ヘキセンを得ることができる。

【0038】本発明における低重合反応の温度は、通常-100~250°Cであるが、好ましくは0~200°Cである。反応圧力は、低重合反応系がオレフィン雰囲気であれば、特に制限されないが、通常、絶対圧で0~3,000kg/cm²であり、好ましくは0~300kg/cm²である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒~

6時間である。また、オレフィンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるオレフィンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、低重合反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、オレフィンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0039】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。低重合反応終了後、反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した廃クロム触媒は公知の脱灰処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成したオレフィンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリマーは、反応液出口で公知の遠心分離法や生成オレフィンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0040】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

温度計、触媒フィード管及び搅拌装置を備えた内容積300m¹のステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.189m¹/Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.2m¹と乾燥したシクロヘキサン25m¹を反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に9.80mm¹/Lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.1m¹及び0.750mm¹/Lのマレイミド/シクロヘキサン溶液80m¹を仕込んだ。

【0041】反応容器を80°Cに加熱し、搅拌速度を1,000r.p.mに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物とマレイミドの混合溶液が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0042】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0043】実施例2

反応容器胴側に20.3mm¹/Lの四塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液2.0m¹をさらに仕込んだこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0044】実施例3

温度計、触媒フィード管及び搅拌装置を備えた内容積300m¹のステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.464m¹/Lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液2.2m¹、0.750mm¹/Lのマレイミド/シクロヘキサン溶液80m¹及び乾燥したシクロヘキサン20m¹を反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に0.187m¹/Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.2m¹、20.3mm¹/Lの四塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液2.0m¹を仕込んだ。

【0045】反応容器を120°Cに加熱し、搅拌速度を1,000r.p.mに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりトリエチルアルミニウムと四塩化ゲルマニウムの混合溶液が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で18分反応を行なった。18分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0046】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0047】実施例4

1.94mm¹/Lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液を2.1m¹に変えて、さらに表1に示す反応条件にしたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0048】実施例5

表1に示す反応条件にしたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0049】実施例6

トリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液の代わりに、0.201m¹/Lのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.0m¹を用い、さらに表1に示す反応条件にしたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0050】実施例7

トリエチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液の代わりに、0.216 mol/Lのトリメチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液2.8 mlを用い、さらに表1に示す反応条件にしたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0051】実施例8

四塩化ゲルマニウム／シクロヘキサン溶液の代わりに、77.2 mmol/Lのジエチルアルミニウムクロリド／シクロヘキサン溶液2.1 mlを用い、また0.189 mol/Lのトリエチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液を1.2 mlに変え、さらに表1に示す反応条件にしたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0052】実施例9

四塩化ゲルマニウム／シクロヘキサン溶液の代わりに、0.113 mol/Lのn-ブチルプロミド／シクロヘキサン溶液1.4 mlを用い、また0.183 mol/Lのトリエチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液を2.1 mlに変え、さらに表1に示す反応条件にしたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0053】実施例10

四塩化ゲルマニウム／シクロヘキサン溶液の代わりに、0.213 mol/Lのトリメチルシリルクロリド／シクロヘキサン溶液3.0 mlを用い、また0.188 mol/Lのトリエチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液を1.2 mlに変え、さらに表2に示す反応条件にしたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0054】実施例11

温度計、触媒フィード管及び搅拌装置を備えた内容積300 mlのステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.187 mmol/Lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)／シクロヘキサン溶液1.0 ml、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド4.5 mg(30 μmol)及び乾燥シクロヘキサン80 mlを反応器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に0.12 mmol/Lのトリエチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液2.5 ml、0.02 mol/Lの四塩化ゲルマニウム／シクロヘキサン溶液1.0 ml及び乾燥したシクロヘキサン15 mlを仕込んだ。

【0055】反応容器を120°Cに加熱し、搅拌速度を1,000 rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりクロム化合物とマレイミドの混合溶液が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40 kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0056】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1 mmHg, 100°C)してその重量を測定した。結果を表2に示す。

【0057】実施例12

四塩化ゲルマニウム／シクロヘキサン溶液の代わりに、73.9 mmol/Lのジエチルアルミニウムクロリド／シクロヘキサン溶液2.2 mlを用い、また0.188 mol/Lのトリエチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液を2.3 mlに変え、さらに表2に示す反応条件にしたこと以外、実施例3と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0058】実施例13

マレイミドの代わりにスクシンイミドを用い、反応容器胴側に四塩化ゲルマニウム／シクロヘキサン溶液をさらに仕込み、また表2に示す原料仕込み条件及び反応条件にしたこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表2に示す。

【0059】実施例14

温度計、触媒フィード管及び搅拌装置を備えた内容積300 mlのステンレス製耐圧反応容器を75°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。0.01 mol/Lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)／シクロヘキサン溶液1.0 ml、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド4.5 mg(30 μmol)及び乾燥シクロヘキサン80 mlを反応器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に0.12 mmol/Lのトリエチルアルミニウム／シクロヘキサン溶液2.5 ml、0.02 mol/Lの四塩化ゲルマニウム／シクロヘキサン溶液1.0 ml及び乾燥したシクロヘキサン15 mlを仕込んだ。

【0060】反応容器を80°Cに加熱し、搅拌速度を1,000 rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりトリエチルアルミニウムと四塩化ゲルマニウムの混合溶液が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40 kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0061】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含

まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1 mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表2に示す。

【0062】実施例15

3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドの代わりに、シトラコンイミドを3.3mg(30μmol)用いたこと以外、実施例14と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

【0063】実施例16

3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドの代わりに、1, 2-ジクロロエテン-1, 2-ジカルボキシミドを5.0mg(30μmol)用いたこと以外、実施例14と同様にして反応を行った。結果を表2に示す。

【0064】実施例17

温度計、触媒フィード管及び搅拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。4.68mm^ol/Lのクロム(III)トリス(ナフテネート)/シクロヘキサン溶液2.1ml、マレイミド2.9mg(30μmol)及びシクロヘキサン95mlを反応容器胴側に仕込み、エチレンで十分置換した。一方、触媒フィード管に0.111mol/Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.0ml、38.9mm^ol/Lのジエチルアルミニウムクロリド/シクロヘキサン溶液2.1mlを仕込んだ。

【0065】反応容器を120°Cに加熱し、搅拌速度を1,000rpmに調整後、触媒フィード管にエチレンを導入し、エチレン圧によりトリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムクロリドの混合溶液が反応容器胴側に導入され、エチレンの低重合を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧

した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1 mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表3に示す。

【0066】実施例18

クロム(III)トリス(ナフテネート)/シクロヘキサン溶液の代わりに、クロム(III)トリス(アセチルアセトナート)を3.5mg(10μmol)用いたこと以外、実施例17と同様にして反応を行なった。結果を表3に示す。

【0067】実施例19

クロム(III)トリス(ナフテネート)/シクロヘキサン溶液の代わりに、クロム(III)トリス(トリフルオロアセチルアセトナート)を5.1mg(10μmol)用いたこと以外、実施例17と同様にして反応を行なった。結果を表3に示す。

【0068】実施例20

クロム(III)トリス(ナフテネート)/シクロヘキサン溶液の代わりに、クロム(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)を6.0mg(10μmol)用いたこと以外、実施例17と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0069】比較例1

マレイミドを添加しなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表3に示すが、実施例に比べて触媒活性は低かった。

【0070】比較例2

マレイミドを添加せず、また反応容器胴側に20.0mmol/L四塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液2.0mlをさらに仕込んだこと以外、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表3に示すが、ポリマーが大量に副生した。

【0071】

【表1】

触媒系 Cr化合物 μmol	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7	
	Cr(2-EH), マレイミド μmol	Cr(2-EH), マレイミド μmol	Cr(2-EH), マレイミド μmol											
イミド化合物 μmol	2.0, 0	2.0, 0	1.0, 0	4.0, 0	1.0, 0	4.0, 0	1.0, 0	4.0, 0	1.0, 0	4.0, 0	1.0, 0	4.0, 0	1.0, 0	4.0, 0
金属アルキル化合物 μmol	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0	6.0, 0
ルイス酸 μmol	Et ₂ Al 6.00	i-Bu ₂ Al 6.00	i-Bu ₂ Al 6.00	Mg ₂ A ₁ 6.00										
ハロゲン化合物 μmol	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
反応条件														
反応温度 °C	80	80	120	80	80	80	80	80	120	120	120	120	120	120
エチレン圧 kg/cm ²	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
反応時間 分	30	30	30	18	20	20	20	20	30	26	30	30	30	20
結果 触媒活性 kg-1-h-1-Cr ²⁺ -時間	6.4	11.3	5.66	2.50	4.96	4.74	3.24	3.24	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8	9.8
液体 wt%	7.8, 6	9.8, 8	9.7, 6	9.6, 7	9.6, 8	9.8, 5	9.8, 3	9.8, 3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
固体(P.E.) wt%	21.1, 4	1.2	2.4	3.3	3.3	3.7	3.7	3.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
液体中の 生成物分布														
C4	1.0, 7	0, 2	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1	0, 2	0, 2	0, 1	0, 1	0, 1	0, 1
C6	6.2, 8	7.3, 7	8.9, 1	8.0, 5	8.3, 0	8.9, 3	8.9, 3	8.9, 3	8.5, 7	8.5, 7	8.5, 7	8.5, 7	8.5, 7	8.5, 7
C8	3, 6	0, 5	0, 4	0, 4	0, 4	0, 4	0, 4	0, 4	0, 4	0, 4	0, 3	0, 3	0, 3	0, 3
C10	1.5, 2	2.0, 4	9, 3	1.5, 9	1.4, 5	8, 2	8, 2	8, 2	1.2, 4	1.2, 4	7, 8	7, 8	7, 8	7, 8
C12+	7, 7	5, 2	1, 1	3, 1	2, 0	2, 0	2, 0	2, 0	1, 6	1, 6	1, 1	1, 1	1, 1	1, 1
C6純度 wt%	9.2, 6	9.8, 1	9.4, 4	9.4, 6	9.5, 2	9.2, 0	8.9, 3	8.9, 3	9.5, 5	9.5, 5	9.5, 5	9.5, 5	9.5, 5	9.5, 5

(注) Cr(2-EH) : クロム(111)トリス(2-エチルヘキサノエート)、Cr(acat) : クロム(111)トリス(アセチルアセトナート)、Cr(Nap) : クロム(111)トリス(ナフタリオラセチルアセトナート)、Cr(TMH) : クロム(111)トリス(2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、THPI : 3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド、DCE DI : 1, 2-ジクロロエチレン、C4 : プテン、C8 : ヘキセン、C10 : デカジエン、C12+ : デカヘキセン以上、PE : ポリエチレン、C6純度 = (1 - ヘキセン/全ヘキセン) × 100

触媒系 Cr化合物 μmol	実施例9		実施例10		実施例11		実施例12		実施例13		実施例14		実施例15	
	Cr(2-EH), 1.0	Cr(2-EH), 1.0	Cr(2-EH), 0.4	Cr(2-EH), 1.0	Cr(2-EH), 0.4	Cr(2-EH), 1.0	Cr(2-EH), 0.4	Cr(2-EH), 1.0	Cr(2-EH), 0.4	Cr(2-EH), 1.0	Cr(2-EH), 0.4	Cr(2-EH), 1.0	Cr(2-EH), 0.4	
イミド化合物 μmol	マレイミド 6.0, 0	マレイミド 6.0, 0	マレイミド 2.0, 0	マレイミド 6.0, 0	マレイミド 2.0, 0	マレイミド 6.0, 0	マレイミド 2.0, 0	マレイミド 6.0, 0	マレイミド 2.0, 0	マレイミド 6.0, 0	マレイミド 2.0, 0	マレイミド 6.0, 0	マレイミド 2.0, 0	
金属アルキル化合物 μmol	Et,Al 3.80	Et,Al 2.20	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	Et,Al 3.00	
リヨス酸 μmol	—	—	B(C ₂ F ₅) ₃ , 200	B(C ₂ F ₅) ₃ , 200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
ハロゲン化物 μmol	n-BuBr 1.60	Mg, SiCl 6.40	—	Et,AlCl —	—	Et,AlCl —	—	GeCl ₄ , 20.0	GeCl ₄ , 20.0	GeCl ₄ , 20.0	GeCl ₄ , 20.0	GeCl ₄ , 20.0	GeCl ₄ , 20.0	
反応条件														
反応温度 ℃	120	120	120	120	120	120	120	80	80	80	80	80	80	80
エチレン圧 kg/cm ²	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
反応時間 分	40	40	40	40	40	40	40	30	30	30	30	30	30	30
結果														
触媒活性 kg-1-h-1-Cr・時間	1.50	1.28	2.550	5.40	1.4	3.7	1.7	1.0, 2	1.0, 2	1.0, 2	1.0, 2	1.0, 2	1.0, 2	1.0, 2
液体 wt%	8.6, 1	92, 2	77, 1	98, 6	53, 9	57, 1	79, 7	56, 6	56, 6	56, 6	56, 6	56, 6	56, 6	56, 6
固体(P.E.) wt%	13, 9	7, 8	22, 9	1, 4	46, 1	42, 9	20, 3	43, 4	43, 4	43, 4	43, 4	43, 4	43, 4	43, 4
液中の 生成物分布 wt%	C4 C6 C8 C10 C12+	2, 4 72, 4 3, 7 9, 2 12, 8	2, 8 78, 7 2, 3 10, 0 6, 8	0, 5 86, 2 1, 8 5, 8 5, 7	0, 1 89, 4 0, 5 8, 4 1, 7	3, 0 64, 3 0, 0 9, 1 23, 5	5, 3 59, 1 0, 6 21, 0 14, 7	5, 6 70, 1 0, 2 16, 5 6, 5	5, 6 77, 2 0, 8 14, 7 88, 6	5, 6 70, 1 0, 2 16, 5 6, 5	5, 6 77, 2 0, 8 14, 7 88, 6	5, 6 70, 1 0, 2 16, 5 6, 5	5, 6 77, 2 0, 8 14, 7 88, 6	5, 6 70, 1 0, 2 16, 5 6, 5
C6純度 wt%	93, 2	91, 3	94, 5	94, 2	95, 6	79, 6	87, 8	88, 6	88, 6	88, 6	88, 6	88, 6	88, 6	88, 6

【0073】

【表3】

触媒系	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例1	比較例2
Cr化合物 μmol	Cr(Nap) ₃ 10.0	Cr(acac) ₃ 10.0	Cr(Tfac) ₃ 10.0	Cr(TMII) ₃ 10.0	Cr(2-EH) ₃ 20.0	Cr(2-EH) ₃ 20.0
イミド化合物 μmol	マレイミド 30.0	マレイミド 30.0	マレイミド 30.0	マレイミド 30.0	—	—
金属アルキル化合物 μmol	Et ₂ Al 220	Et ₂ Al 220	Et ₂ Al 220	Et ₂ Al 220	Et ₂ Al 600	Et ₂ Al 600
ルイス酸 μmol	—	—	—	—	—	—
ハロゲン化物 μmol	Et ₂ AlCl 80.0	Et ₂ AlCl 80.0	Et ₂ AlCl 80.0	Et ₂ AlCl 80.0	GeCl ₄ 40.0	GeCl ₄ 40.0
反応条件						
反応温度 °C	120	120	120	120	80	80
エチレン圧 kg/cm ²	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
反応圧力 kg/cm ²	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
反応時間 分	30	30	30	30	30	30
結果						
触媒活性 kg-1-ヘキセン/g-Cr・時間	70.2	49.0	58.4	52.2	0.1	0.0
液体 wt%	97.2	96.1	97.7	99.0	17.4	0.0
固体 (PE) wt%	2.8	3.9	2.3	1.0	82.6	100.0
液体中の wt%						
生成物分布 C4	0.1	0.2	0.0	0.1	34.8	—
C6	86.4	87.0	89.0	88.8	43.2	—
C8	0.2	0.5	0.2	0.2	5.5	—
C10	11.3	9.4	9.4	9.4	6.3	—
C12+	2.0	2.9	1.4	1.5	10.1	—
C6純度 wt%	93.8	94.1	94.8	94.2	94.7	—

【0074】実施例21

100mLシュレンク管にマレイミド2.9mg (30 μmol) を秤取り乾燥シクロヘキサン80mLに溶解させ、0.01mol/Lのクロム(III)トリス(2-エチルヘキサノエート)/シクロヘキサン溶液1.0mLを入れ混合した。0.12mol/Lのトリエチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液2.5mLと0.02mol/Lの四塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液1.0mLの混合物を加え、室温で1時間攪拌して、触媒溶液を調製した。

【0075】温度計、触媒フィード管及び攪拌装置を備えた内容積300mLのステンレス製耐圧反応容器を90°Cで加熱真空乾燥したのち窒素ガスで十分置換した。前記の触媒溶液を全量容器に仕込んだ。攪拌速度を1,000rpmに調整し、反応容器を80°Cに加熱後、反応容器内の絶対圧力を40kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込みエチレンの低重合反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水酸化ナトリウム水溶液を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0076】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100°C)してその重量を測定した。結果を表4に示す。

【0077】実施例22

四塩化ゲルマニウム/シクロヘキサン溶液の代わりに、0.04mol/Lのエチルアルミニウムジクロリド/シクロヘキサン溶液1.0mLを用い、さらに表2に示す反応条件にしたこと以外、実施例21と同様にして反応を行った。結果を表4に示す。

【0078】

【表4】

	実施例21	実施例22
触媒系		
Cr化合物 μmol	Cr(2-EH), 10.0	Cr(2-EH), 10.0
イミド化合物 μmol	マレイミド 30.0	マレイミド 30.0
金属アルキル化合物 μmol	Et ₂ Al 300	Et ₂ Al 260
ルイス酸 μmol	-	-
ハロゲン化物 μmol	GeCl ₄ , 20.0	EtAlCl ₂ , 40.0
反応条件		
反応温度 °C	80	120
エチレン圧 kg/cm ²	4.0	4.0
反応圧力 kg/cm ²	4.0	4.0
反応時間 分	30	10
結果		
触媒活性 Kg-1-ヘキセン/g-Cr 時間	155	96.0
液体 wt%	99.2	99.0
固体 (PE) wt%	0.8	1.0
液体中の wt%		
生成物分布 C4	0.1	0.1
C6	80.9	90.0
C8	0.2	0.3
C10	16.4	7.8
C12+	2.4	2.4
C6純度 wt%	94.5	94.6

【0079】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物及び安定性の高い取り扱いの容易なイミド化合物からなる触媒を用いてオレフィンの低重合反応を行うと非常に高い活性で低重合反応を行うことができる。特に原料オレフィンとしてエチレンを用いる場合にはLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よく、かつ高選択性に製造することができる。